

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59—81316

⑰ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 32/04

4/24

32/08

識別記号

庁内整理番号

7308—4 J

6911—4 J

7308—4 J

⑱ 公開 昭和59年(1984)5月11日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑲ 耐衝撃性が改良されたシクロオレフィンポリマーおよびその製造法

⑳ 特 願 昭58—181747

㉑ 出 願 昭58(1983)9月29日

優先権主張 ㉒ 1982年9月29日 ㉓ 米国(US)

㉔ 427368

㉕ 発 明 者 エルマー・ジョン・デウィット  
アメリカ合衆国オハイオ44223

キユーヤホガ・フオールズ・ブ  
ライアー・ドライブ3154

㉖ 出 願 人 ザ・ビー・エフ・グツドリツ  
・カンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク10  
017 ニューヨーク・パーク・ア  
ベニュー277

㉗ 代 理 人 弁理士 青木朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

耐衝撃性が改良されたシクロオレフィン  
ポリマーおよびその製造法

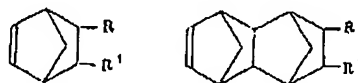
2. 特許請求の範囲

1. 液状混合物を高圧に維持された型の中に供  
し、これにより前記液状混合物を塊状で銅模  
合を施的に固結し、そして成形された耐衝撃性が  
改良されたポリシクロオレフィンを得る。前記から取り出  
すことにより、前記液状混合物は、有機アンモ  
ニウムポリマーおよびポリマーから選  
ばれた有機アンモニウム触媒、アルコキシアルカ  
ルアルミニウムハライド触媒またはその併用で該  
触媒を調製するために必要な反応成分、少なくとも  
1つのノルボルネン基を含有する少なくとも1  
種のモノマー、前記ポリオレフィン粉末から選ば  
れたポリオレフィンおよびゴム状物質からなり、  
前記ポリオレフィンおよび前記ゴム状物質の量は  
前記ポリシクロオレフィンを延性とするために十  
分な量である、ことを特徴とする耐衝撃性が改良

されたポリシクロオレフィンの製造法。

2. 前記ポリオレフィン粉末は、2〜3個の炭  
素原子を有する非置換オレフィンのポリマーおよ  
び2〜3個の炭素原子を有するハロゲン含有オレ  
フィンのポリマーから選ばれ、そして前記ゴム状  
物質は前記モノマー中に可溶性でありかつ前記触  
媒の活性を殺さないかあるいは部分的に阻害しな  
い、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記モノマーは、次式で表わされるモノマ  
ー類およびそれらの混合物から選ばれ：



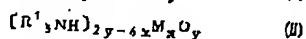
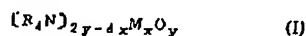
(式中RおよびR'は、水素、1〜20個の炭素原  
子を有するアルキルおよびアリール基の中から選  
ばれ、また、RおよびR'はこれらに結合する2個  
の炭素原子と一体となって3〜12個の炭素原  
子を含有する飽和および不飽和の環状基を構成し  
てもよく)；前記触媒の量は、モノマー1モル当り

BEST AVAILABLE COPY

0.01~50ミリモルであり、そして前記助触媒（アルミニウムの量として表わした）対前記触媒（モリブデンまたはタングステンの量として表わした）のモル比は約200:1~1:10の範囲である、特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 前記オリオレフィンは約0.91~0.97 g/ccの密度および約0.5ミリメートルより小さい粒径を有するポリエチレンから選ばれ、そしてゴム状物質はスエングム、エチレン系ゴム、および水素化ブタジエンゴムから選ばれる、特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. 前記モノマーのRおよびR'は水素および1~2個の炭素原子を有するアルキル基から独立に選ばれ、前記液状混合物は密着において少なくとも約1時間のポットライフを有しかつ熱的に重合開始後約5分より短かい時間に重合を完了し、前記触媒は式IおよびIIにより定義される触媒から選ばれ：

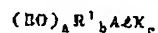


方法。

6. 前記助触媒の式において、“a”は約1~約1.75の間で変化する、“b”は約0.5~約1の間で変化する、そして“c”は約0.75~約1.25の間で変化する、特許請求の範囲第5項記載の方法。

7. 前記助触媒の式において、Rは2~4個の炭素原子を含有しかつR'は2~4個の炭素原子を含有し、前記モノマーは直鎖および非直鎖の、2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シヒドロシクロペンタジエン、シクロペンタジエンのトリマーおよびテトラシクロダセンから選ばれ、前記液状混合物は約1~8時間のポットライフを有しかつ60~200℃の範囲の温度において5分より短かい時間で型内で重合し、そして前記ゴム状物質はエチレンおよびプロピレンのポリマー、ポリブタジエン、ブタジエンのコポリマーおよびターポリマー、およびブタジエンのプロックポリマーから選ばれる、特許請求の範囲第6項記載の方法。

（式中、各RおよびR'基は、水素、および1~20個の炭素原子を含有するアルキルおよびアルキレン基、および5~16個の炭素原子を含有する環式脂肪族基から独立に選ばれ、前記R基により表わされるすべての炭素原子の合計は20~72でありかつ前記R'基により表わされるすべての炭素原子の合計は15~54であり、Mはモリブデンおよびタングステンの量から選ばれ、そしてxおよびyはそれぞれ分子中のMおよびO原子の数を表わし）；そして前記助触媒は式Iにより定義されるものから選ばれ：



（式中、Rは約1~18個の炭素原子を有するアルキル基、R'は約1~12個の炭素原子を有するアルキル基であり、Xはハロゲンであり、“a”は約0.5~約2.5の間で変化するアルコキシ基NO-の当量を示し、“b”は約0.25~約2の間で変化するアルキル基R'の原子の数を示し、そして“c”は約0.5~約2の間で変化するハロゲン原子の数を示す）特許請求の範囲第4項記載の

8. 前記耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィンは絶性モードの波長を示し、前記触媒はトリドアシルアンモニウム、トリ（トリアシル）アンモニウムおよびトリオクテチルアンモニウムモリブデートおよびタングステートから選ばれ、そして前記耐衝撃性改良剤は0.25ミリメートル以下の粒径のポリエチレン粉末である、特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 前記ゴム状物質はエチレンブタジエン-スチレンの水素化プロックコポリマー、ブタジエンおよびスチレンのコポリマー、およびエチレンおよびプロピレンのコポリマーから選ばれ、前記モノマーの100個について、重量基準で、前記ゴム状物質の量は2~10部であり、前記オリオレフィンの量は5~10部である、特許請求の範囲第7項記載の方法。

10. 特許請求の範囲第1項記載の方法によって製造された耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィン。

11. 特許請求の範囲第9項記載の方法によって

製造された耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィン。

### 3. 発明の詳細な説明

ポリシクロオレフィンとは、少なくとも1つのノルボルネン基を含有する少なくとも1種のシクロオレフィンの溶液開環重合により製造できる。重合反応は、溶液中に溶解したポリマー固体からなる約15%の固形分を含有する溶液用セメントを生ずる。次いで、既知の方法により、ポリマーをセメントから沈殿させ、分離する。

得られるポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどであることができ、もろく、開環時のために適当とするためには、改良を必要とする。たとえば、未改良ポリメチルシクロオレフィンのノッチ付アイゾッド値は44 J/Mであり、これはポリマーのもろい特性に反映しかつ多くの用途について許容されえないほどに低い耐衝撃性である。

ゴム状物質はポリマー系において耐衝撃性改良剤として使用されるとは、よく知られている。

の耐衝撃性改良剤として、モノマーの100当り約5部を添える形でポリオレフィン粉末を使用することを暗示している。ポリオレフィンとはPVCおよび他のポリマー系における増粘剤またはスリッパ剤として約1部より少ない量で過去において使用されてきたが、ポリシクロオレフィン中に約5部を添える形でポリオレフィンを使用して耐衝撃性を約倍にすることは、完全に予期されなかった。

本発明は、少なくとも1つのノルボルネン基を含有する少なくとも1種のモノマーをポリオレフィン粉末およびゴム状物質の存在下に塊状で開環重合することにより製造される、耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィンに関する。耐衝撃性改良ポリシクロオレフィンは延性であり、これに対して未改良ポリシクロオレフィンはもろい。

本発明は、ポリオレフィン粉末およびゴム状物質の使用によるポリシクロオレフィンの耐衝撃性の改良に關し、これにより耐衝撃性および延性係数の相対的改良が得られる。耐衝撃性改良ポリシクロオレフィンは、1部またはそれ以上のシクロ

オレフィンをポリシクロオレフィンに使用することが初め試みられたが、それは失敗に終わった。5部のスチレン-ブタジエン-メチレンの水素化ブロックコポリマーを5・メチルシクロオレフィン中に添加し、そして常法で開環重合を用いて塊状重合したとき、靱性の85 J/Mへのわずかの改良が観察されただけであった。この物質は、未改良ポリメチルシクロオレフィンの場合におけるように、もろい特性を有することも観察された。同様に試みられた他の普通の耐衝撃性改良剤は、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンおよびメチルメタクリレート-スチレン-ブタジエンのゴム状物質であった。これらはポリメチルシクロオレフィンにおいて、約50 J/Mまでの靱性の無視できる改良を生じた。

本発明は、"Impact Modified Polycycloolefins (耐衝撃性改良ポリシクロオレフィン)"と題するDewitt, Minchak, Lee および Bonadict の発明各の開環重合の改良であり、この発明は、塊状重合により製造されるポリシクロオレフィン

オレフィンをポリオレフィン粉末およびゴム状物質と一緒に塊状で開環重合することによって得られる。

適当なポリオレフィンは、反復単位中に2〜6個、好ましくは2〜3個の炭素原子を含有する。これは低密度をいし高密度のポリエチレン、塊状低密度ポリエチレン、および低および高および超高分子量ポリエチレンを包含する。低密度ポリエチレンは約0.910〜0.925の密度によって特徴づけられ、高密度ポリエチレンは約0.941〜0.965の密度を有し、そして中密度ポリエチレンは約0.926〜0.940の中間密度を有する。ここにはハロゲン含有ポリオレフィンも包含される。

適当なポリオレフィン耐衝撃性改良剤は、固体であり、そして開環条件において粒子の形態であり、約0.91〜0.97 g/ccの密度を有する。好ましいポリオレフィン耐衝撃性改良剤は、粉末でありかつ非常に小さい粒度をもつ。一般に、粉末は、粒度、すなわち、平均、約1 $\mu$ m (1000ミクロ

ン)より小、より好ましくは約0.5 $\mu$ mより、さらには0.1 $\mu$ mより小、たとえば約10~50ミクロンである、粒度によって定数される。これらの耐衝撃性改良剤は、それらの高い結晶含量のため、室温においてはゴム状ではない。密度に依存して、ポリエチレンの低い熱変形温度は約32~54℃であり、そしてポリプロピレンのそれは約50~60℃である。

ここで適当な低密度ポリエチレンの特定の例は、ユニオン・カーバイドのDXNG ポリエチレンであり、これは0.925 g/ccの密度および105~250ミクロンの平均粒度を有する。アルコ(Alcoa)のポリエチレンSPD 1113は125~250ミクロンの平均粒度の同じカテゴリーの範囲に入り、その密度は約0.958であり、そしてそれは16~18のメルトインデックスを有する。アルコのポリエチレンSPD 1114は50~60ミクロンの非常に小さい平均粒度、0.95の密度および0.1~0.2のメルトインデックスを有する。Hercules 1900は超高分子量のポリエ

チレンであり、これは0.95の密度、0.0のメルトインデックスおよび約420ミクロンの平均粒度を有する。Miorathene 510(L-38)は24ミクロンの非常に小さい平均粒度、0.924 g/ccの低い密度および5のメルトインデックスを有するポリエチレン粉末である。ハロゲン含有ポリオレフィンの例は、1.74の密度および13℃のT<sub>g</sub>を有するポリフッ化ビニリデンである。メルトインデックスが高いほど、熱および圧力のもとに樹脂を材料は流れやすくなり、これは、一般に、分子量の側面でもある。分子量とメルトインデックスは逆比例する。

ここにおいて適当なゴム状物質は、モノマーまたはモノマー混合物中に可溶性であるものおよびシクロオレフィンの混合物に使用する複分解触媒の作用を殺さないかあるいは実質的に阻害しないものを包含する。適当なゴム状物質は、室温より低いT<sub>g</sub>を有するエチレン含有ゴム状物質を包含する。同様に適当なものは、ハロゲン化されているかあるいはされていない、ジエンゴム、たとえば、

ポリブタジエン、ブタジエンのコポリマーおよびターポリマー、およびブタジエンのブロックコポリマーであり、それらのすべては入浴容めである。ゴム状物質は約5%までの濃度でポリシクロオレフィン中に溶解する。5%を超える濃度は通常粘稠すぎる。

また、エチレンおよびプロピレンの弾性コポリマーおよびそれらのジエンとのターポリマーであるオレフィン系ゴムは適する。好ましいジエンは非共役ジエンである。このような弾性ポリマーのエチレン含量は、少なくとも約40モル%、好ましくは少なくとも50モル%であり、残部はプロピレンであり、そしてターポリマーの場合において、ジエンの量は少量であり、約10モル%より少く、通常5%を超えない。非共役ジエンは、この分野において一般に知られているものの1種またはそれ以上であることができるが、好ましくは1,4-ヘキサジエン、エチリアン、ノルボルネン、シクロオクタジエンまたはシシクロペンタジエンである。少量の他の共重合性モノマー、たと

えば、ヘキセン、ブテンなど、は弾性ポリマーの性質に悪影響を及ぼさないかぎり、使用できる。ポリマーのブレンドならびにジエンの混合物を使用できる。

オレフィン系ゴムは、前述のようなプロピレンおよびエチレンのポリマーである。他のゴムは、より高級のオレフィン、たとえば、ブテン、ペンテンなどから得られる。それらは室温においてゴム状であり、すなわち弾性を有することによって特徴づけられる。

避るべきことには、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレンゴムは有効ではなかった。ニトリル基の存在は、シクロオレフィンの混合物に用いる触媒の活性を殺すかあるいは実質的に阻害するように思われる。この理由で、アクリロニトリルまたはニトリルを含有するゴムは避けるべきである。

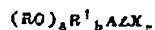
ポリオレフィンおよびゴム状物質の相対量は、ポリシクロオレフィンの耐衝撃性を改良するため、広く変化させることができる。好ましい実施

組材において、2種の耐衝撃性改良成分の相対比は、約250 J/M以上のノッチ付アイゾッドにおいて超える、ポリシクロオレフィンに破断延性モードを付与するよりなものであるべきである。延性物質は、もういあるいはガラスのモードとは反対に、延性の方決で破断する。より詳しくは、ポリオレフィンの量は、シクロオレフィンモノマーまたはモノマー製の100重量部に達づいて、2部以上であるべきであり、これに対してゴム状物質の量は1部以上であるべきである。好ましい実施態様において、シクロオレフィンモノマーまたはこのようなモノマーの混合物の100部につき、ポリオレフィンの量は約5〜15重量部の範囲内で酸化することができ、そしてゴム状物質は約2〜10重量部の範囲内で酸化することができる。

耐衝撃性改良ポリシクロオレフィンは、塊状重合により製造される。塊状の手順は、成分の割合を融媒の蒸気気のもとで実施できるように、融媒の管路を備える容器を用いる。この容器に、かきまぜまたは振とうしながら、モノマーまたはモノ

マー混合物、酸化防止剤および粉末の形の耐衝撃性改良剤を加える。次いで、モノマー中のアルコールあるいは他のヒドロキシルまたはアルコキシ基の量；モノマー中に同様に倍けたアルキルアルミニウムハライド；同様にモノマー中の、アンモニウムモリブデートまたはタングステート化合物の量を加える。すべてのこれらの成分は、容易に選定でフラッシュさせながら、容器に加える。容器を振とうして各成分を混合した後、真空を用いて容器内の溶解した気体を除去し、次いで真空を減圧で解放し、そして容器の内容物を予備加熱した型の中へ注ぐ。モノマー混合物を予備加熱した型の中へ導入するとき、重合が自動的に開始され、そして非常に急速に完結する。型を叩くと、かたい、可塑性の物体が回収される。

アルコールとアルキルアルミニウムハライドは、その場で反応して次式のアルコキシアルキルアルミニウムハライド助触媒を生成する：



式中Rは約1〜1.8個、好ましくは2〜4個の炭素原子を有するアルキル基であり；R<sup>1</sup>は1〜1.2個、好ましくは2〜4個の炭素原子を有するアルキル基であり；Xは塩素、ヨウ素、臭素およびフッ素から選ばれたハロゲン、好ましくは塩素であり；"a"はアルコキシ部分RO-の当量を示す数でありかつ約0.5の最小から約2.5の最大まで酸化することができ、好ましくは約1〜約1.75であり；"b"はアルコキシ基R<sup>1</sup>の原子の数を示しかつ約0.25の最小から約2の最大まで酸化することができ、好ましくは約0.5〜約1であり、そして"c"はハロゲン原子Xの数を示しかつ約0.5の最小から約2の最大まで酸化することができ、好ましくは約0.75〜約1.25である。この範囲により完結される助触媒のすべてにおいて、アルミニウム原子の1つは示した当量の他の成分と結合されている。

ここに記述する塊状重合系において有用であるべき助触媒は、少なくともいくつかのハロゲンX、いくつかのアルコキシ基RO、およびいくつかのアル

キル基R<sup>1</sup>、ならびにアルミニウムを含有しなくてはならないことが発見された。この系における助触媒がトリアルキルアルミニウム(R<sup>1</sup><sub>3</sub>Al)であるとき、重合生成物は粘稠なセメントであり、そしてわずかに約30度までの酸化率を140℃程度に高い温度においてさえ達成されるにすぎない。この系において助触媒としてアルミニウムトリハライド(AlCl<sub>3</sub>)またはトリアルコキシアルミニウム((RO)<sub>3</sub>Al)を用いると、重合は非常にわずかに遅くなるかあるいはまったく起こらない。シアルコキシアルミニウムハライドはアルキル基を含有しないので、同じことが当てはまる。

アルコキシアルキルアルミニウム助触媒は、アルキルアルミニウムハライドを酸化することにより得られる。これはアルコキシ基をその中に酸素、アルコール、フェノールであるいは他の方法で導入することにより得ることができる。アルコール、たとえばエタノールまたはプロパノールを用いるとき、アルコールをアルキルアルミニウムハライドと予備反応させた後、助触媒をこの系に加える

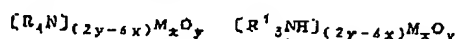
ことができる。適当なアルコールは、シクロオレフィンモノマー中に可溶性のアルコキシアルアルアルミニウムハライド助触媒を生ずるものである。このような反応は、水の不存下に、窒素の雰囲気のもとに、2成分を混合することにより実施する。この反応は迅速でありそして、シエテルアルミニウムを使用するとき、エタンのような還元性炭化水素が生成する。この反応は本質的に100℃で進行する。

アルコールをアルキルアルミニウムハライドと予備反応させる代わりに、アルコールおよびアルキルアルミニウムハライドをその場で反応させることができる。アルコキシ基はもちろんでアルコールにより提供されるが、アルコキシ基は、混合の直または後にアルキルアルミニウムハライドと接触するようになる他のヒドロキシル含有物質により供給されることもできる。たとえば、配合物中のヒドロキシル基を含有する成分は、アルキルアルミニウムハライドと反応してその還元効力を阻害するような働きを提供しうる。このような物質の

例は、アルキルアルミニウムハライドとの反応に有効なヒドロキシル基を有するある種の充填剤およびフェノールが安定剤である。このような場合において、適当なヒドロキシル含有充填剤を、アルキルアルミニウムハライドを含む配合物の成分と混合するとき、充填剤上のヒドロキシル基はアルキルアルミニウムハライドと反応し、これによりアルコキシ基はアルミニウムへ結合するようになる。アルキルアルミニウムハライド中のアルコキシ基は、アルミニウム上のアルキル基のいくつかを置換し、こうして反応混合物による環状オレフィンと反応することができるようになることにより、アルキルアルミニウムハライドの還元力を阻害する機能をする。アルキルアルミニウム部分中に存在するアルキル基の化学的親和性よりも過剰量の酸素またはアルコールまたはヒドロキシル含有物質の使用は、アルミニウム化合物を還元剤として無効としないために避けるべきであることに注意すべきである。

適当な触媒は、次のように定義されるものか

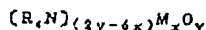
ら誘はれる有機アンモニウムモリブデートおよびタングステートである：



式中Oは酸素を表わし；Mはモリブデンまたはタングステンを表わし；xはモリブデンについて+6、タングステンについて+6および酸素について-2の原子価に基づく分子中のMおよびO原子の数を表わし；そしてRおよびR<sup>1</sup>は同一であるかあるいは異なり、そして水素、1〜20個の炭素原子を含有するアルキルおよびアルキレン基、および5〜16個の炭素原子を含有する環式脂肪族基から選ばれる。RおよびR<sup>1</sup>のすべては水素であることができず、あるいは炭素の数が小さくあってはならない。なぜなら、このような状態は分子を炭化水素および大分子の有機媒体中に本質的に不溶性とするからである。好ましい実施態様において、R基は各々が1〜18個の炭素原子を含有するアルキル基から選ばれ、ここですべてのR基の炭素原子の合計は20〜72、より好まし

くは25〜48である。好ましい実施態様において、R<sup>1</sup>は各々が1〜18個の炭素原子を含有するアルキル基から選ばれ、ここでR<sup>1</sup>基のすべての炭素原子の合計は15〜54、より好ましくは21〜42である。

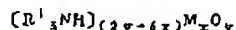
式



(式中すべてのR基は同一である)で表わされる有機アンモニウムモリブデートおよびタングステートの場合において、各アルキル基は4〜18個の炭素原子を含有できることがわかった。3つのアルキル基が同一である場合、各々は7〜18個の炭素原子を含有し、残りのRは1〜18個の炭素原子を含有できる。3つのアルキル基が同一であり、各々が4〜16個の炭素原子を含有するとき、残りのRは4〜18個の炭素原子を含有できる。4つのR基のうち2つが同一であるとき、2つの同一のR基は各々12〜18個の炭素原子を含有しかつ残りの2つのR基は1〜18個の炭素原子を含有することができる。残りのR基は各々

が) 1~8個の炭素原子を含有するかぎり同一であっても、異なってもよい。すべてのR基が異なるとき、それらの合計は2~72個の炭素原子の範囲内であることができる。

同様のことが、次式で定義される有機アンモニウムモリブデートおよびタングステートに適用される：



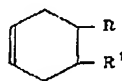
この分子が炭化水素の反応溶媒および1またはノルボルネン型モノマー中に可溶性である場合、R<sup>1</sup>基は小さ過ぎてはならない。すべてのR<sup>1</sup>基が上の式において同一であるとき、各々は5~18個の炭素原子を含有することができる。2つのR<sup>1</sup>基が同一であるかあるいはすべてのR<sup>1</sup>基が異なるとき、各々は1~18個の炭素原子を含有することができる。ここにはR<sup>1</sup>基が水素である化合物も含まれ、この場合、残りの2つのR<sup>1</sup>基は各々12個以上の炭素原子、

ここに配座する方法に従い、選択混合できるノルボルネン型モノマーまたはシクロオレフィン、次式Iにより同定され、置換または非置換であることができる、ノルボルネン基の少なくとも1つの存在によって特徴づけられる：

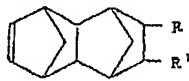


(I)

この定義によると、適当なノルボルネン型モノマーの例は、置換および非置換のノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンのトリマー、およびテトラシクロドデセンである。ノルボルネン型の好ましいモノマーは、次式IIおよびIIIにより定義されるものである：



(II)



(III)

すなわち、12~18個の炭素原子を含有することができる。

ここに配座する適当な有機アンモニウムモリブデートおよびタングステートの特定の例は、トリオキサシランアンモニウムモリブデートおよびタングステート、メチルトリカブリンアンモニウムモリブデートおよびタングステート、トリ(トリメシル)アンモニウムモリブデートおよびタングステート、およびトリオクタールアンモニウムモリブデートおよびタングステートである。

有機アンモニウムモリブデートまたはタングステートまたはそれらの混合物は、合計のモノマーの1モル当り、約0.01~50ミリモル、好ましくは0.1~10ミリモルのモリブデンまたはタングステンのレベルで使用する。有機アルミニウムハライド対有機アンモニウムモリブデートおよび/またはタングステートのモル比は、臨界的でなく、約200:1以上対1:10、好ましくは10:1~2:1のアルミニウム対モリブデンまたはタングステンの範囲内であることができる。

式中RおよびR<sup>1</sup>は、水素、1~20個の炭素原子のアルキルおよびアリール基、およびRおよびR<sup>1</sup>とそれらへ結合する2個の炭素原子とによって形成される3~12個の炭素原子を含有する飽和および不飽和の環式基から独立に選ばれる。好ましい実施形態において、RおよびR<sup>1</sup>は水素および1~2個の炭素原子のアルキル基から独立に選ばれる。ここに記述するモノマーの例は、ジシクロペンタジエン、メチルテトラシクロドデセン、2-ノルボルネンおよび他のノルボルネンモノマーと見做す5-メチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロ-2-ノルボルネン、および5-ドデシル-2-ノルボルネンである。

本発明は、ことにメチルノルボルネン、メチルテトラシクロドデセンおよびジシクロペンタジエンのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマー、ことにメチルテトラシクロドデセンのホモポリマーおよびメチルテトラシクロドデセンとメチ

ルノルボルネンとのコポリマーの製造を包含する。メチルテトラシクロドデセンとメチルノルボルネンとのコポリマーは1~75重量部のメチルノルボルネンを含有するモノマー混合物から重合され、そしてコポリマーは1~75重量部の重合したメチルノルボルネンを含有する。ターポリマーは、1~75重量部のメチルノルボルネンおよび22~99重量部のメチルテトラシクロドデセンを含有し、残部がシクロペンタジエンであるモノマー混合物から重合される。ターポリマーは1~75重量部の重合したメチルノルボルネンおよび25~99重量部の重合したメチルテトラシクロドデセンを含有する。

ノルボルネン型のモノマーまたはその混合物は、その約20重量部までの少なくとも1種の他の重合性モノマーを含有することができる。このような他の重合性モノマーは、好ましくは4~12個、好ましくは4~8個の炭素原子を含有するモノーおよびシクロオレフィンから選ばれ、それらの例はシクロブテン、シクロペンテン、シクロペン

タジエン、シクロヘプテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、シクロデセン、シクロドデカジエン、およびシクロドデカトリエンである。また、7~16個の炭素原子および1~4つの二重結合、好ましくは8~12個の炭素原子および2~3つの二重結合を含有するシクロオレフィン、たとえばノルボルナジエンも適する。

各二重結合した炭素原子上に少なくとも1個の水素原子を有しかつ2~12個、より好ましくは3~8個の炭素原子を含有する、少なくとも1種の非共役非環式オレフィンを分子内調剤剤として使用できる。好ましくは、非共役非環式オレフィンは、3~8個の炭素原子を含有する1-オレフィンおよび2-オレフィン、たとえば、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテンなどから選ばれる。二重結合した炭素原子上に置換した水素原子をもたない化合物は、本発明において非反応性である。

非共役非環式オレフィンは、モノマー供給物の1モル当り約0.0001~約1モルの合計のモノ

マー供給物に刻するモル比で使用できる。非共役非環式オレフィンは、モノマーとともに置換供給される。

ここにおける系は、室温において少なくとも約0.5分のポットライフを与えるように構成することができる。好ましい実施例において、ポットライフは約1時間~約8時間である。

重合はポットライフと相関関係がある。一般に、ここにおける系に関する、ポットライフが長いほど、高温における重合の開始に長い時間を要するであろう。たとえば、約30分のポットライフをもつようにここにおける系を構成した場合、重合は約110℃の型温度について約30秒強度に短かい時間で完結することができるが、約8時間のポットライフについては、重合は同様な反応温度を用いて数分を要することができるであろう。さらに、反応する重合の温度はポットライフならびに多くの要因にも依存するであろう。系を約8時間のポットライフを与えるように構成したとき、同じ型温度において、より短かいポットライ

フを与えるように構成した系に比べて、重合により長い時間を要するであろう。重合時間は型温度を上げることにより減少できるが、型温度は50℃以上であるが約200℃以下、好ましくは90~130℃の範囲に保持すべきである。

反応射出成形のサイクル時間は約5分より短かく、好ましくは約2分より短かくすべきである。サイクル時間は、型への充填、モノマーの加熱、混合、冷却および型からの取り出しを含む。120℃の型温度を規定すると、モノマーは重合が開始する温度に約45秒以内に到達するであろう。重合の大部分は約5~10秒の重合の加熱の間に起こり、この加熱は約230℃に到達する。成形された部分は型温度に冷却し始め、この部分が1~2分以内に十分に冷却されたとき、型を開き、そしてこの部分を取り出す。

反応射出成形(Reaction Injection Molding)(RIM)(塊状重合の一形態である。)は、閉じた予熱された型への液状成分の1工段するなわちワッレット射出であり、この型内で急速な重合が起



特開昭59- 81316(9)

とり、成形された可塑性生成物が生ずる。RIM法において、型へ供給する物質の粘度は、ウレタンについての室温からラクトムについての約150℃までの変化する射出温度において、約10～10,000 cpa、好ましくは約1500 cpaである。RIM法において、型温度は約100～200℃の範囲であり、そして型内の圧力は一般に約10～15.0 psiの範囲である。RIM配合物の少なくとも1種の成分は、型内で重合してポリマーになるモノマーである。射出成形とRIMとの間の主な相違は、RIMにおいて、化学反応が型内で起こってモノマーがポリマーの状態になるということである。実験的目的で、化学反応は、好ましい実施形態において、約2分より短かい時間内に急速に起こらなくてはならない。

ここに記載する証明を、特定の物質および操作条件を用いる次の実施例により説明する。

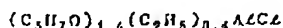
## 天竺, 佛 I

この実地例は、相分那酸媒を用いる開環縮状重合による、耐熱特性が改良されたメチルテトラシ

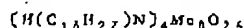
クロドアセン (MTD) の吸着を明らかにする。こ  
で使用した物質は、MTD 中の 1-プロパノールの  
0.5 モル溶液、MTD 中のジエチルアルミニウムク  
ロライド (DEAC) の 0.5 モルの溶液、および 0.1  
モルのトリ (トリチルアンモニウム) モリブデ  
ート (TTAM) 触媒を含有した。

制衡性が改良されたポリシクロレフィンに次のように製造した。1.2gの $\text{AlEt}_3$  3.3%酸化防止剤をフオンスのびんへ添加し、通常によるフラッシュを行い、引き抜き8.0gのMTDを添加した。次いで、びんを100℃に加熱した瓶に入れ、100℃に約3時間加熱して酸化防止剤を溶解した。これは任意の工程ででき、省略できる。次いで、びんを炉から取り出し、室温に冷却し、その間窒素の雰囲気を維持した。この時点で次の成分を加えた：下に特定する量の制衡性改良成分、7.4gのプロパノール溶液、4.6gのシエチルアルミニウムクロライドおよび5.8gのトリ（トリドプシル）アンモニウムトリブアート無水物。

油酸と助触媒は、注射器で加えた。上の各成分を  
容器で加えた後、びんを振とうしてその内容物を  
よく混合した。ここにおける助触媒は、アルミ  
アルミニウムハライドとアルコールとの反応によ  
りその場で数秒以内に生成させ、これにより次式  
を有すると信じられるプロポキシエチルアルミニ  
ウムクロライドが生じた：



n-プロパノール対アルミニウムのモル比は1.6/1であり、MTD対アルミニウムのモル比は2.0/1であり、そしてアルミニウム対モリブデンのモル比は4/1であった。用いたモリブデート酸は式をもつと信じられ、そしてその適切な化学用酸はテトラキス-トリ(トリメチル)アンモニウムモリブデートである：



各成分をよく混合した後、びんの内容物に真空を適用し、その間びんを振とうし、溶けた気体を除

去し、次いで真空を調整して解凍し、びんの内容物を120℃に予熱しかつ攪拌でスラッシュした2枚の型に加えた。容器において割合が起った脂肪は存続しなかった。

モノマー混合物を型に入れたとき、重合が起  
こるまで2~3分を要した。すでに述べたように、  
型の温度はモノマー混合物を型に導いたとき初め  
約50~60℃に低下し、その後2分より短かい  
時間内に、それは徐々に約0.5分以内に80~  
90℃に上昇し、次いで約230℃に急速に上昇  
した。この低い温度上昇は、反応開始後の踏船を  
示した。その後、反応温度は型温度に急速に低下  
した。固体の成型された物体は冷却し始め、型を  
開いてこれを取り出した。4インチ×5インチ×  
0.25インチ(10.2cm×12.7cm×0.64cm)  
のプラッタの試料を得た。

ポリオレフィンおよびゴム状物角の耐衝撃性改良剤を加えて、ある数の実験を行ない、成形されたプラスチックの試料をつくり、これらをノッチ付アイゾッド衝撃試験、ASTM規格D-256に付した。

使用したポリオレフィンおよびゴム状物質の割合および衝撃試験のデータを下表Iに要約する。

以下余白

実験番号	表 I		ノッチ付アイソッド J/M	HDT ℃
	ポリオレフィン phm	ゴム状 物質 phm		
1	-	-	44	-
2	-	5(KR)	85	-
3	5(M)	-	66	-
4	10(M)	-	157	-
5	15(M)	-	110	-
6	10(M)	5(10L)	323	-
7	10(M)	5(RH)	309	-
8	10(M)	5(KR)	299	-
9	10(M)	5(HR)	287	-
10	25(SLP13)	10(KR)	300	-
11	10(M)	2(EP)	188	-
12	2(M)	2(KR)	67	126
13	5(M)	5(KR)	205	126
14	10(M)	2(KR)	164	122
15	2(M)	10(KR)	281	130
16	7(M)	3(KR)	172	119
17	10(M)	5(KR)	135	120
18	10(M)	5(KR)	180	121

上の表において、"KR"はスチレン-ブタジエン-スチレンの水素化ブロックコポリマーであるセルのKraton 1650Gであり、"M"はUSIのMicrothene 510ポリエチレン粉末であり、"SDP13"はアルコ(Alco)のSDP1113ポリエチレン粉末であり、そして"EP"は重量基準で約65%のエチレンおよび約35%のプロピレンを含有しかつ結晶性をほとんど持たないエチレン-プロピレンエラストマーである。耐衝撃性改良剤の関連するポリオレフィン成分についての追加のデータを、下表IIに記載する：

ポリエチレン	表 II		
	密度 g/cc	メルトイン デックス	靱度 ミロン
Alco SDP 1113	0.958	16-18	125-250
Amoco 41-305	0.952	0.8	125-250
Marvulox 1800	0.950	0.0	420
Microthene 510	0.924	5	8.6-30.7

表Iの初項から明らかのように、5重量部の

"KR"ゴム状物質をMTDの塊状重合の間に加えたとき、ポリMTDのノッチ付アイソッドは44J/Mから85J/Mに増加した。5部より多いKR物質のレベルにおいて、靱度は取り扱い不可能となり、そして生成物の熱変形温度は著しく低下した。"M"ポリオレフィンの10重量部を用いると、耐衝撃性改良ポリMTDは157J/Mのノッチ付アイソッドを有した。ポリオレフィン成分あるいはゴム状物質は、個々に、ポリMTDを延性とするために十分なほどノッチ付アイソッドを増加しないことが明らかである。実験6が示すように、10部のポリエチレン粉末および5部のSBSブロックコポリマーを使用すると、ノッチ付アイソッドが延性モードである323に改良された。この実験を反復し、実験7、8および9において、それぞれ309、299および287のノッチ付アイソッド値が得られた。実験10において、25部の他のポリエチレン粉末および10部の同じSBSブロックコポリマーをMTDと一緒に塊状重合し、300J/Mのノッチ付アイソッドが得られた。2

前のエチレン-プロピレンコポリマーおよび10部のMicrothene<sup>®</sup>ポリエチレンをMTDとともに重合したとき、耐衝撃性改良ポリMTDは188 J/Mのノッチ付アイゾッドを有した。188 J/Mの値はもろい材料を示すが、ゴム状成分を2から5または10に増加すると、硬性ポリシクロオレフィンが生成するようになる。さらに、実験12~18により確認されるように、ここに記載するポリシクロオレフィンの耐衝撃性の改良は、通常期待されるように、熱変形温度 (HDT) を改良しない。

10部のMicrotheneポリエチレンは未改良ポリMTDについての44 J/Mノッチ付アイゾッドを改良ポリMTDについての157ノッチ付アイゾッドに改良したが、5部のAmoco 4-303およびHercules 1900はそれぞれ50 J/Mおよび52 J/Mのノッチ付アイゾッドを与えた。

以下余白

特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
平 3. 4. 25 発行

昭和 58 年特許願第 181747 号(特開昭  
59- 81316 号, 昭和 59 年 5 月 11 日  
発行 公開特許公報 59- 814 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
C08F 32/04 4/24 32/08		8820-4J 8016-4J

平成 3. 4. 25 発行  
手 続 補 正 書

平成 2 年 9 月 2 9 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年特許願第 181747 号

2. 発明の名称(新名称)

耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィン  
成形体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ビー・エフ・グッドリッチ  
カンパニー

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 9 番 10 号

静光院ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(5579) 青 木 朗 (特許  
代理人)  
(外 4 名) 印 鑑 士

浄書(内容に変更なし)

5. 補正の対象

- (1) 明細書の「発明の名称」の欄
- (2) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (3) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 「発明の名称」を『耐衝撃性が改良された  
ポリシクロオレフィン成形体およびその製造法』  
と補正する。

(2) 別紙の通り。

(3) 1. 明細書 7 頁 8 行に「用」とあるを『様』  
と訂正する。

2. 明細書 7 頁 12 行に「ことができ、もろ  
く」とあるを『が、これらは脆いので』と訂正す  
る。

3. 明細書 8 頁 15 行に「改良を生じた。」  
とあるを『程度の改良が認められるにすぎない。』  
と訂正する。

4. 明細書 9 頁 13 行に「に関する。」とあ  
る前に『成形体』を加入する。

5. 明細書 13 頁 18 行に「エチリデン、ノ

ルボルネ」とあるを『エチリデンノルボルネ』と  
訂正する。

6. 明細書 15 頁 16 行に「改良ポリシクロ  
オレフィン」とあるを『が改良されたポリシクロ  
オレフィン成形体』と訂正する。

7. 明細書 16 頁 15 行に「可塑性の物」と  
あるを『プラスチック成形』と訂正する。

8. 明細書 25 頁 10 行に「トリシクロベン  
タジエン」とあるを『シクロペンタジエン』と訂  
正する。

9. 明細書 27 頁 7 行に「22」とあるを  
『25』と訂正する。

10. 明細書 39 頁 15~17 行に「が、5 部の  
Amoco 4-303...アイゾッドを与えた」とあるを刪  
除する。

7. 添付書類の目録

(1) 特許請求の範囲

1 通

## 平成 3, 4, 25 発行

### 2. 特許請求の範囲

1. ノルボルネン系モノマーを型内で塊状閉環重合することによって成形されるポリシクロオレフィン成形体であって、該成形体は耐衝撃性改良剤として低級ポリオレフィン粉末およびゴム状物質を含有することを特徴とするポリシクロオレフィン成形体。

2. 前記ポリオレフィンおよび前記ゴム状物質の量は前記ポリシクロオレフィンを延性とするのに十分な量である請求項1記載の成形体。

3. 前記ポリオレフィン粉末は、2～3個の炭素原子を有する非置換オレフィンのポリマーおよび2～3個の炭素原子を有するハロゲン含有オレフィンのポリマーから選ばれ、そして前記ゴム状物質は前記モノマー中に可溶性である請求項1または2記載の成形体。

4. 前記ポリオレフィンは0.91～0.97g/ccの密度および0.5ミリメートルより小さい粒度を有するポリエチレンから選ばれ、そしてゴム状物質はジエンゴム、エチレン系ゴム、および水素化ブ

チレン系ゴムから選ばれる請求項1または2記載の成形体。

8. 液状混合物を高温に維持された型の中に供給し、これにより前記液状混合物を塊状で閉環重合を熱的に開始し、そして成形された耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィンを型から取り出すことからなるポリシクロオレフィン成形体の製造法であって、前記液状混合物が、有機アンモニウムモリブデートおよびタングステートから選ばれた有機アンモニウム触媒、アルコキシアルキルアルミニウムハライド助触媒またはその場で該助触媒をつくるために必要な反応成分、少なくとも1つのノルボルネン基を含有する少なくとも1種のモノマー、低級ポリオレフィン粉末から選ばれたポリオレフィンおよびゴム状物質からなることを特徴とする耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィン成形体の製造法。

9. 前記ポリオレフィン粉末は、2～3個の炭素原子を有する非置換オレフィンのポリマーおよ

び2～3個の炭素原子を含有するハロゲン含有オレフィンのポリマーから選ばれる請求項8記載の製造法。

5. 前記ゴム状物質はスチレンーブタジエンースチレンの水素化ブロックコポリマー、ブタジエンとスチレンのコポリマー、およびエチレンとプロピレンのコポリマーから選ばれる請求項1, 2, 3のいずれかに記載の成形体。

6. 前記モノマー100部に基つき、重量基準で、前記ゴム状物質の量は2～10部であり、前記ポリオレフィンの量は5～10部である請求項1～5のいずれかに記載の成形体。

7. 前記モノマーは、次式で表わされるモノマー類およびそれらの混合物：



(式中RおよびR'は、水素、1～20個の炭素原子を有するアルキルおよびアリール基の中から選ばれ、また、RおよびR'はこれらに結合する2個の環炭素原子と一体となって3～12個の炭素原

子を含む飽和および不飽和の環式基を構成してもよい)から選ばれる請求項1～6のいずれかに記載の成形体。

10. 前記ポリオレフィンは0.91～0.97g/ccの密度および0.5ミリメートルより小さい粒度を有するポリエチレンから選ばれ、そしてゴム状物質はジエンゴム、エチレン系ゴム、および水素化ブタジエン系ゴムから選ばれる請求項8または9記載の製造法。

11. 前記ゴム状物質はスチレンーブタジエンースチレンの水素化ブロックコポリマー、ブタジエンとスチレンのコポリマー、およびエチレンとプロピレンのコポリマーから選ばれる請求項8～10のいずれかに記載の製造法。

12. 前記モノマー100部に基つき、重量基準で、前記ゴム状物質の量は2～10部であり、前記ポリオレフィンの量は5～10部である請求項8～11のいずれかに記載の製造法。

手続補正書(方式)

平成 3 年 1 月 9 日

特許庁長官 植 松 敬 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年特許願第 181747 号

2. 発明の名称

耐衝撃性が改良されたポリシクロオレフィン  
成形体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ビー・エフ・グッドリッチ  
カンパニー

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8 番 10 号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 齊 木 朗

(外 4 名)



5. 補正命令の日付

平成 2 年 12 月 18 日 (発送日)

(3. 1. 9.)

6. 補正の対象

平成 2 年 9 月 29 日付提出の手続補正書

7. 補正の内容

手続補正書の抄写 (内容に変更なし)

1. 送付書類の目録

抄写した平成 2 年 9 月 29 日付

提出の手続補正書

1 部

平成 3. 4. 25 発行

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**